

**PRODUCTION OF SILICON STEEL SHEET FOR BONDED IRON CORE,
EXCELLENT IN ADHESIVE STRENGTH, CORROSION RESISTANCE, AND
BLOCKING RESISTANCE, AND ITS PRODUCTION**

Patent number: JP11193475
Publication date: 1999-07-21
Inventor: URATA KAZUYA; KUBOTA TAKAHIRO; SAGIYAMA
MASARU
Applicant: NKK CORP
Classification:
- international: C23C22/00; B05D7/14; C23C22/74; H01F1/16
- european:
Application number: JP19970368425 19971226
Priority number(s):

Abstract of JP11193475

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a silicon steel sheet for bonded iron core, excellent in blocking resistance and corrosion resistance as well as in ordinary-temp. and high- temp. adhesive strength after bonding by heating as an iron core material.

SOLUTION: A water base paint composition, which is prepared by mixing, as resin component, 1-40 pts.wt. (solid content) of curing agent containing resol type phenolic resin containing ≥ 90 wt.% methylolated component higher than dimethylol in the whole of components with 100 pts.wt. (solid content) of epoxy resin of 0.05-2 μ m average grain size, is used. This water base paint composition is applied at least to one side of a silicon steel sheet to 1.0-12 μ m dry film thickness and baked so that 100-300 deg.C ultimate sheet temp. is reached.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-193475

(43) 公開日 平成11年(1999) 7 月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 2 3 C 22/00		C 2 3 C 22/00	A
B 0 5 D 7/14		B 0 5 D 7/14	H
C 2 3 C 22/74		C 2 3 C 22/74	
H 0 1 F 1/16		H 0 1 F 1/16	A
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 13 頁)			

(21) 出願番号	特願平9-368425	(71) 出願人	000004123 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(22) 出願日	平成9年(1997)12月26日	(72) 発明者	浦田 和也 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
		(72) 発明者	窪田 隆広 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
		(72) 発明者	鷺山 勝 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 吉米地 正敏

(54) 【発明の名称】 接着強度、耐食性及び耐ブロッキング性に優れた接着鉄芯用電磁鋼板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 鉄芯材料として加熱圧着された後の常温及び高温接着強度、耐ブロッキング性及び耐食性に優れた接着鉄芯用電磁鋼板を得る。

【解決手段】 樹脂成分として、平均粒子径が0.05～2μmのエポキシ系樹脂100重量部に対して、全成分中にジメチロール化体以上のメチロール化体成分を90重量%以上含有するレゾール型フェノール樹脂を含む硬化剤が1～40重量部の割合で配合された水系塗料組成物を、電磁鋼板の少なくとも片面に乾燥膜厚で1.0～12μmになるように塗布し、到達板温で100～300℃になるように焼き付ける。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂成分として、平均粒子径が0.05～2 μ mのエポキシ系樹脂100重量部（固形分）に対して、全成分中にジメチロール化体以上のメチロール化体成分を90重量%以上含有するレゾール型フェノール樹脂を含む硬化剤が1～40重量部（固形分）の割合で配合された水系塗料組成物を、電磁鋼板の少なくとも片面に乾燥膜厚で1.0～12 μ mになるように塗布し、到達板温で100～300℃になるように焼き付けることを特徴とする接着強度、耐食性及び耐ブロッキング性に優れた接着鉄芯用電磁鋼板の製造方法。

【請求項2】 樹脂成分として、平均粒子径が0.05～2 μ mのエポキシ系樹脂100重量部（固形分）に対して、下記〔i〕に示すレゾール型フェノール樹脂を含む硬化剤が1～40重量部（固形分）の割合で配合された水系塗料組成物を、電磁鋼板の少なくとも片面に乾燥膜厚で1.0～12 μ mになるように塗布し、到達板温で100～300℃になるように焼き付けることを特徴とする接着強度、耐食性及び耐ブロッキング性に優れた接着鉄芯用電磁鋼板の製造方法。

〔i〕ビスフェノール化合物1モルとホルムアルデヒド4～10モルを、または、ビスフェノール化合物1モルに対して無置換1価フェノール、p-置換1価フェノール、o-置換1価フェノールの中から選ばれる1種以上の1価フェノールを合計で0.5モル以下の割合で混合したフェノール類1モルとホルムアルデヒド4～10モルを、塩基性触媒の存在下、反応温度50～65℃、反応系内のpH8.0～9.0で反応させて得られ、全成分中にジメチロール化体以上のメチロール化体成分を90重量%以上含有するレゾール型フェノール樹脂

【請求項3】 塗料組成物中のレゾール型フェノール樹脂が、塩基性触媒としてアルカリ金属水酸化物を用いて製造されたフェノール樹脂であることを特徴とする請求項2に記載の接着強度、耐食性及び耐ブロッキング性に優れた接着鉄芯用電磁鋼板の製造方法。

【請求項4】 硬化剤がレゾール型フェノール樹脂と潜在性硬化剤とからなり、固形分の割合でレゾール型フェノール樹脂100重量部に対する潜在性硬化剤の配合量が2～200重量部であることを特徴とする請求項1、2または3に記載の接着強度、耐食性及び耐ブロッキング性に優れた接着鉄芯用電磁鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、打ち抜き、剪断、プレス加工等の加工後に加圧・加熱（加熱圧着）により接着して用いられる接着鉄芯用電磁鋼板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般にモーター、トランス等の電気機器に利用される鉄芯は、渦電流損を低減するために表面に

絶縁皮膜が形成された電磁鋼板を、所定形状に打ち抜きまたは剪断加工した後、積層し、次いで溶接、カシメまたは接着剤により固着することにより製造されている。

【0003】しかし、溶接やカシメによる固着方法では、絶縁皮膜が破壊されて鉄芯が電気的に短絡することにより渦電流損の増加を招いたり、機械的または熱的ひずみにより磁気特性の劣化が生じやすいという欠点がある。また、接着剤による固着方法では、打ち抜きまたは剪断加工した鋼板に一枚毎に接着剤を塗布する必要がある、この作業に多大の時間と労力を要し、作業効率が劣るという問題がある。

【0004】このような従来技術に対して、加圧・加熱（加熱圧着）によって接着作用が得られる接着型絶縁皮膜を予め電磁鋼板の表面に形成することで、上記接着剤の塗布工程を省略できるようにした接着鉄芯用電磁鋼板が知られており、従来、これに関して以下のような技術が提案されている。

(1) 特許第2574698号公報には、ガラス転移点が60℃以上の熱可塑性アクリル樹脂エマルジョン

(A)、エポキシ樹脂エマルジョン(B)、アミン系エポキシ樹脂硬化剤及び特定の成膜助剤を主成分とし、成分(A)と成分(B)の樹脂固形分重量比が(A)/(B)=70/30～95/5である水系接着型絶縁被覆組成物を鋼板表面に塗布し、乾燥させた接着鉄芯用電磁鋼板が示されている。

【0005】(2) 特開平7-268307号公報には、ガラス転移点が80℃以上の熱可塑性樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン及び水性フェノール樹脂からなる高温接着強度に優れた水系熱接着型被覆組成物が示されている。

(3) 特許第2529053号公報には、モノマー中に窒素原子及び硫黄原子を含有しないアクリル系樹脂エマルジョンとエポキシ樹脂エマルジョン、及びエポキシ樹脂と反応する酸無水物系エポキシ硬化剤あるいはメチロール基含有初期縮合物を主成分とする混合液を鋼板面に塗布し乾燥させることを特徴とする、塗布乾燥時やアルミダイキャスト時に臭気の少ない接着用表面被覆電磁鋼板の製造方法が示されている。

【0006】(4) 特許第2613725号公報には、鋼板表面に予め潜在性硬化剤を配合したアクリル変性エポキシ樹脂エマルジョン（エポキシ樹脂に潜在性硬化剤を配合した後、アクリル樹脂と反応させてエポキシ樹脂と潜在性硬化剤の周囲を被覆した後、エマルジョン化したもの）を主成分とする混合液を塗布し、不完全状態に焼き付けることを特徴とする、塗料安定性に優れた、塗布乾燥時の臭気の少ない接着用表面被覆電磁鋼板の製造方法が示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの従来技術により得られる接着鉄芯用表面被覆電磁鋼板には、

以下のような問題がある。上記(1)の接着鉄芯用電磁鋼板は皮膜中のベース樹脂の70%以上が熱可塑性樹脂からなるため、常温での接着強度はある程度得られるものの、高温環境下では熱可塑性樹脂の軟化が生じ、十分なレベルの接着強度が得られない。

【0008】上記(2)の水系熱接着型被覆組成物により得られる接着型絶縁皮膜は、 $10\mu\text{m}$ (乾燥膜厚) 程度の比較的厚い膜厚の場合には十分な接着強度が得られるが、 $5\sim6\mu\text{m}$ (乾燥膜厚) 若しくはそれ以下の比較的薄い膜厚の場合には、十分な接着強度が得られない。

【0009】上記(3)の製造方法により得られる表面被覆電磁鋼板は、塗布乾燥時やアルミダイキャスト時における臭気の発生は改善されるものの、高温環境下における十分なレベルの接着強度が得られない。上記(4)の表面被覆電磁鋼板は、常温での接着強度及び長期保存後の接着強度には優れるが、高温環境下での接着強度には劣っている。

【0010】したがって本発明の目的は、このような従来技術の課題を解決し、鉄芯材料として加熱圧着された後に、常温はもとより 150°C 程度の高温環境下でも十分な接着強度を有し、さらに接着鉄芯用電磁鋼板としての耐ブロッキング性及び耐食性にも優れた接着鉄芯用電磁鋼板の製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、接着鉄芯用電磁鋼板の皮膜構成及びその製造条件と常温及び高温環境下での接着強度、耐食性、耐ブロッキング性等との関係について鋭意検討を重ね、その結果、以下のような知見を得た。

【0012】1) 塗料組成物を構成するベース樹脂の主成分として水系エポキシ系樹脂を使用することにより、常温及び高温環境下での良好な接着強度を得ることができるが、特に、塗料組成物中でのベース樹脂の形態が接着鉄芯用電磁鋼板の性能に大きな影響を及ぼし、塗料組成物中でのエポキシ系樹脂の平均粒子径を $0.05\sim2\mu\text{m}$ とすることにより、特に優れた接着強度と良好な耐食性及び耐ブロッキング性が得られることが判った。

【0013】2) 硬化剤としては、高温環境下での優れた接着強度を得るという観点からレゾール型フェノール樹脂が好適であるが、このレゾール型フェノール樹脂中の未反応フェノール化合物及びモノメチロール化フェノール化合物の含有量が接着強度及び耐食性に極めて大きな影響を及ぼし、これらの含有量が10重量%を上回ると上記性能を劣化させることが判った。また、上記成分を可能な限り低減させるための方法について検討を行った結果、塩基性触媒の存在下でビスフェノール化合物とホルムアルデヒドとを特定の割合で且つ特定の反応条件下で反応させることにより、レゾール型フェノール樹脂全成分中にジメチロール化体以上のメチロール化体成分が90重量%以上、好ましくは95重量%以上含有する

組成物が得られることが判った。さらに、このようなレゾール型フェノール樹脂と潜在性硬化剤を複合添加することにより、高温環境下での接着強度がより一層向上することも判った。

【0014】本発明はこのような知見に基づきなされたもので、その特徴は以下の通りである。

[1] 樹脂成分として、平均粒子径が $0.05\sim2\mu\text{m}$ のエポキシ系樹脂100重量部(固形分)に対して、全成分中にジメチロール化体以上のメチロール化体成分を90重量%以上含有するレゾール型フェノール樹脂を含む硬化剤が1~40重量部(固形分)の割合で配合された水系塗料組成物を、電磁鋼板の少なくとも片面に乾燥膜厚で $1.0\sim12\mu\text{m}$ になるように塗布し、到達板温で $100\sim300^\circ\text{C}$ になるように焼き付けることを特徴とする接着強度、耐食性及び耐ブロッキング性に優れた接着鉄芯用電磁鋼板の製造方法。

【0015】[2] 樹脂成分として、平均粒子径が $0.05\sim2\mu\text{m}$ のエポキシ系樹脂100重量部(固形分)に対して、下記[i]に示すレゾール型フェノール樹脂を含む硬化剤が1~40重量部(固形分)の割合で配合された水系塗料組成物を、電磁鋼板の少なくとも片面に乾燥膜厚で $1.0\sim12\mu\text{m}$ になるように塗布し、到達板温で $100\sim300^\circ\text{C}$ になるように焼き付けることを特徴とする接着強度、耐食性及び耐ブロッキング性に優れた接着鉄芯用電磁鋼板の製造方法。

[i] ビスフェノール化合物1モルとホルムアルデヒド4~10モルを、または、ビスフェノール化合物1モルに対して無置換1価フェノール、p-置換1価フェノール、o-置換1価フェノールの中から選ばれる1種以上の1価フェノールを合計で0.5モル以下の割合で混合したフェノール類1モルとホルムアルデヒド4~10モルを、塩基性触媒の存在下、反応温度 $50\sim65^\circ\text{C}$ 、反応系内のpH $8.0\sim9.0$ で反応させて得られ、全成分中にジメチロール化体以上のメチロール化体成分を90重量%以上含有するレゾール型フェノール樹脂

【0016】[3] 上記[2]の製造方法において、塗料組成物中のレゾール型フェノール樹脂が、塩基性触媒としてアルカリ金属水酸化物を用いて製造されたフェノール樹脂であることを特徴とする接着強度、耐食性及び耐ブロッキング性に優れた接着鉄芯用電磁鋼板の製造方法。

[4] 上記[1]~[3]のいずれかの製造方法において、硬化剤がレゾール型フェノール樹脂と潜在性硬化剤とからなり、固形分の割合でレゾール型フェノール樹脂100重量部に対する潜在性硬化剤の配合量が2~200重量部であることを特徴とする接着強度、耐食性及び耐ブロッキング性に優れた接着鉄芯用電磁鋼板の製造方法。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細をその限定理由とともに説明する。本発明法による製造の対象は、加圧・加熱(加熱圧着)することにより接着作用が得られ

る絶縁皮膜（接着型絶縁皮膜）を有する接着鉄芯用電磁鋼板である。本発明において接着型絶縁皮膜を形成すべき基板となる鋼板は、モーターやトランス等の電気機器に利用される鉄芯用の電磁鋼板である。このような電磁鋼板としては、無方向性電磁鋼板または方向性電磁鋼板が一般的であるが、これ以外にも軟鋼板、ステンレス鋼板、その他の特殊鋼板等でもよく、基板となる鋼板は限定されない。本発明の効果はこれらいずれの鋼板を基板とした場合でも得ることができる。

【0018】また、基板となる電磁鋼板は、その表面に予め亜鉛めっきまたは他の金属めっき皮膜、化成処理皮膜、無機系または無機-有機系の絶縁皮膜等の表面処理の1種または2種以上を施したものでよく、本発明において電磁鋼板の表面とは、これら表面処理皮膜を有する場合にはその最上層皮膜の表面をいうものとする。

【0019】本発明の製造方法では、上記の電磁鋼板の表面に水系ベース樹脂と硬化剤を主成分とする水系塗料組成物を塗布し、焼き付けることにより皮膜を形成するが、前記水系ベース樹脂としては平均粒子径が0.05～2 μ mのエポキシ系樹脂を用いる。まず、本発明者らが水系塗料組成物のベース樹脂となる各種水系樹脂と接着強度との関係について検討した結果、水系塗料組成物のベース樹脂としてはエポキシ系樹脂が最適であることが判った。

【0020】後述する実施例の塗料組成物No. 39、No. 40を用いた比較例に示されるように、水系塗料組成物のベース樹脂としてアクリル樹脂やウレタン樹脂を用いた場合には、常温での接着強度は得られるものの、高温環境下における十分な接着強度は得られない。これは、アクリル樹脂は熱可塑性樹脂であるため高温で皮膜の軟化が生じ、このために高温接着強度が劣ったものとなり、また、ウレタン樹脂は高温になるとウレタン結合が解離しやすくなり、このため十分な高温接着強度が得られなくなるからであると考えられる。

【0021】これに対して、エポキシ系樹脂及びその硬化剤からなる皮膜は、常温および高温環境下ともに優れた接着強度を示す。これは、エポキシ系樹脂と硬化剤が鉄芯製造時の加熱圧着により3次元架橋構造を形成し、この架橋構造により高温環境下でも皮膜の軟化が生じにくく、これによって優れた高温接着強度が得られるからであると考えられる。

【0022】また、エポキシ系樹脂としては平均粒子径が0.05～2 μ mのものを使用する必要があるが、これによって初めて接着強度、耐ブロッキング性及び耐食性のいずれにも優れた皮膜を得ることができる。すなわち、塗料組成物中のエポキシ系樹脂粒子の平均粒子径が2 μ mを超えても、また0.05 μ m未満でも、接着強度、耐ブロッキング性及び耐食性の全てを満足させる皮膜は得られない。また、これら特性をバランスよく得るという観点からエポキシ系樹脂粒子のより好ましい平均

粒子径は0.05～1 μ mであり、さらに平均粒子径を0.1～0.5 μ mとすることにより特に優れた接着強度、耐ブロッキング性及び耐食性が得られる。

【0023】本発明で使用するエポキシ系樹脂は、常温で液体または固体状であってモノマー中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールAD型、ナフタレン型、フェノールノボラック型、オルソクレゾールノボラック型、グリシジルエステル型、脂環型のエポキシ樹脂）等を主体とするものである。

【0024】また、水系エポキシ樹脂の形態としては、乳化剤の存在下で強制乳化を行って得られるエマルジョン型エポキシ樹脂、多塩基酸とエポキシ樹脂を反応させた後、カルボキシル基の少なくとも一部を中和することにより水性化した水溶解型エポキシ樹脂、アクリル樹脂の保護コロイドを利用する水分散型エポキシ樹脂があるが、本発明ではいずれの水系エポキシ樹脂も使用することができ、エポキシ系樹脂の平均粒子径が上記の範囲内にある限り、これらの形態に拘りなく本発明の効果を得ることができる。但し、特に厳しい耐食性が要求される場合には、乳化剤を使用しない水分散型エポキシ系樹脂を使用することが最も好ましい。

【0025】硬化剤としては、全成分中にジメチロール化体以上のメチロール化体成分を90重量%以上含有するレゾール型フェノール樹脂を含むものを使用する。レゾール型フェノール樹脂全成分中に含まれるジメチロール化体以上のメチロール化体成分が90重量%未満では、本発明が目的とする優れた接着強度及び耐食性が得られない。また、特に優れた性能を得るためには、全成分中にジメチロール化体以上のメチロール化体成分を95重量%以上含有するレゾール型フェノール樹脂を使用することが好ましい。

【0026】このようなレゾール型フェノール樹脂は、ビスフェノール化合物1モルとホルムアルデヒド4～10モルを、または、ビスフェノール化合物1モルに対して無置換1価フェノール、p-置換1価フェノール、o-置換1価フェノールの中から選ばれる1種以上の1価フェノールを合計で0.5モル以下の割合で混合したフェノール類1モルとホルムアルデヒド4～10モルを、塩基性触媒の存在下、反応温度50～60℃、反応系内のpH8.0～9.0で反応させることにより得ることができる。

【0027】上記レゾール型フェノール樹脂の製造に用いられるフェノール化合物としては、例えば、ビスフェノールA〔すなわち、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〕、ビスフェノールF〔すなわち、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン〕、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン等を挙げることができる。これらのうちビスフェノールAおよびビス

フェノールFが特に好適である。

【0028】上記フェノール化合物は単独で用いる場合と、さらに次に挙げる他のフェノール類と併用して用いる場合とがある。この併用して用いられる他のフェノール類としては、石炭酸等の1価フェノール；p-クレゾール、o-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-エチルフェノール、p-tert-アミルフェノール、p-ノニルフェノール、p-フェニルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール等のオルトあるいはパラ置換1価フェノール等が挙げられる。これらフェノール類は1種または2種以上を混合して用いてもよい。

【0029】ビスフェノール化合物に対して上記の1価フェノール類を混合して用いる場合の1価フェノール類の混合割合としては、ビスフェノール化合物1モルに対して合計で0.5モル以下、好ましくは0.15モル～0.3モル程度とするのがよい。ビスフェノール化合物1モルに対する上記1価フェノール類の混合割合が0.5モルを超えると、得られるフェノール樹脂成分中に未反応体やモノメチロール化体が多く残り、これを硬化剤として使用した場合、皮膜の接着性及び耐食性が著しく損なわれる。

【0030】レゾール型フェノール樹脂は、上記のフェノール化合物とホルムアルデヒドとを公知の塩基性触媒の存在下で反応させることによって得ることができる。この塩基性触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属水酸化物類；リン酸三ナトリウム等の塩基性塩類；トリエチルアミン等のアミン類等を用いることができるが、この中でもアルカリ金属水酸化物類が特に好ましい。

【0031】本発明で使用するような、全成分中にジメチロール化体以上のメチロール化体成分を90重量%以上含有するレゾール型フェノール樹脂を製造するためには、フェノール化合物に対するホルムアルデヒドの配合量と反応系のpHおよび温度が極めて重要である。すなわち、ホルムアルデヒドの配合量は、フェノール化合物1モル当たり4～10モル、好ましくは6～8モルの範囲であって、且つフェノール化合物の理論官能基水素原子に対してより過剰のホルムアルデヒドを使用することが必要である。

【0032】前記フェノール化合物1モルに対するホルムアルデヒドの配合量が4モル未満では、得られるレゾール型フェノール樹脂成分中のジメチロール化体以上のメチロール化体成分が少なく、目的とする皮膜性能を得ることができない。一方、ホルムアルデヒドの配合量が10モルを超えると未反応のホルムアルデヒドが過剰となるため、安全衛生上や臭気等の面で大きな問題を生じる。

【0033】また、反応系のpHはホルムアルデヒドがフェノール化合物の官能基水素原子と反応するのに極めて重要な因子である。レゾール型フェノール樹脂を製造

するには反応系のpHをアルカリ性側にする必要があり、本発明においてはpH8.0～9.0、好ましくはpH8.3～8.8の範囲が適当である。反応系がpH8.0未満では自己縮合反応が優先し、一方、pH9.0を超えると反応系のアルカリ濃度が高くなるため反応後に水洗洗浄する工数が増加し、生産性や廃液処理に多大な問題が生じることになる。

【0034】さらに、反応温度は自己縮合反応を抑制するために50～65℃、好ましくは55℃～60℃という比較的低温とすることが必要である。反応温度が50℃未満ではメチロール化の反応時間が非常に長くなり、生産性に大きな影響を与える。なお、以上のようにして製造されるレゾール型フェノール樹脂は、それ自体公知の手段により精製される。

【0035】硬化剤中におけるレゾール型フェノール樹脂の割合は固形分割合で30重量%以上とすることが好ましい。したがって、硬化剤中にはレゾール型フェノール樹脂以外の硬化剤が一部含まれていてもよく、例えば、脂肪族ポリアミン、脂環族ポリアミン、芳香族ポリアミン、ポリアミドポリアミン、変性ポリアミン等のようなポリアミン系硬化剤、一官能性酸無水物（無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水クロレンジック酸等）、2官能性酸無水物（無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメート）、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物等）、遊離酸酸無水物（無水トリメリット酸、ポリアゼライン酸無水物等）等のような酸無水物系硬化剤、ノボラック型フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂等のようなメチロール基含有初期縮合物、潜在性硬化剤等が含まれていてもよい。

【0036】水系塗料組成物中での硬化剤の配合量は、固形分の割合でエポキシ系樹脂100重量部に対して1～40重量部、好ましくは3～25重量部とする。硬化剤の配合量が1重量部未満では加熱圧着時に十分な硬化が行われず、接着強度及び耐食性が劣る。一方、硬化剤の配合量が40重量部を超えると塗料組成物が増粘したり、造膜性が悪くなり、このため耐食性、接着強度が劣る。

【0037】また、硬化剤として、上述したレゾール型フェノール樹脂と潜在性硬化剤を特定の割合で複合添加することにより、皮膜の接着強度はさらに向上する。すなわち、硬化剤として上記レゾール型フェノール樹脂と潜在性硬化剤を複合添加し、潜在性硬化剤の配合量を固形分の割合でフェノール樹脂100重量部に対して2～200重量部、特に好ましくは3～100重量部とすることにより、接着強度はさらに向上する。

【0038】上記レゾール型フェノール樹脂と潜在性硬化剤を複合添加した場合の潜在性硬化剤の配合量の適正

範囲を調べるため、板厚0.5mmの電磁鋼板の表面にエポキシ系樹脂(表1に記載のベース樹脂No.4):100重量部(固形分)、レゾール型フェノール樹脂(表2に記載のフェノール樹脂No.1):5重量部(固形分)とし、レゾール型フェノール樹脂100重量部(固形分)に対する潜在性硬化剤(日本エヌエヌシー(株)製の“エポルジョンHA50”)の配合量(固形分)を変えた水系塗料組成物を乾燥膜厚が5 μ mになるように塗布し、到達板温200℃で焼き付けることにより接着鉄芯用電磁鋼板を作成し、潜在性硬化剤の配合量が高温接着強度(この高温接着強度は後述する実施例に記載の評価法により評価した)に及ぼす影響を調べた。

【0039】その結果を図1に示す。同図によれば、レゾールフェノール樹脂100重量部に対する潜在性硬化剤の配合量が2重量部未満でも、また200重量部を超えても、レゾール型フェノール樹脂と潜在性硬化剤の複合添加による顕著な高温接着強度は得られていない。また、特にフェノール樹脂100重量部に対する潜在性硬化剤の配合量が3~100重量部の範囲において最も優れた高温接着強度が得られている。

【0040】本発明で使用する潜在性硬化剤としては、ジシアンジアミド、メラミン、有機酸ジヒドラジド、アミンイミド、ケチミン、第3アミン塩、イミダゾール塩、3フッ化ホウ素アミン塩、マイクロカプセル型硬化剤(硬化剤をカゼインなどで形成したマイクロカプセル中に封入し、加熱・加圧によりマイクロカプセルを破り、樹脂と硬化反応するもの)、モレキュラーシーブ型硬化剤(吸着性化合物の表面に硬化剤を吸着させたもので、加熱により吸着分子を放出し、樹脂と硬化反応するもの)等が挙げられる。

【0041】本発明で用いる塗料組成物は、上述した水系のエポキシ系樹脂とエポキシ樹脂硬化剤を主成分とするものであるが、塗料組成物中にエポキシ系樹脂以外に、一部他のベース樹脂成分が含まれることは妨げず、例えば、アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のような合成樹脂、ナイロン、ポリスルファイド、ニトリルゴム、クロロプレンゴム、ポリビニルホルマールのようなエラストマー等が、塗料組成物の樹脂成分中の割合(固形分の割合)で35重量%以下含まれてもよい。また樹脂成分以外に、シリカやアルミナ等の酸化物微粒子、導電性物質、難溶性クロム酸塩等の防錆添加剤、着色顔料(例えば、縮合多環系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料等)、着色染料(例えば、アゾ系染料、アゾ系金属錯塩染料等)、成膜助剤、分散性向上剤、消泡剤等の1種以上を配合することも可能である。

【0042】本発明の製造法では、上記塗料組成物を電磁鋼板の表面に塗布し、焼き付けることにより積層接着

用皮膜を形成するが、その皮膜厚は乾燥膜厚で1.0~12 μ mとする。皮膜厚が1.0 μ m未満では接着強度が不十分であり、一方、皮膜厚が12 μ mを超えると接着強度が飽和するだけでなく、占積率が低下するので好ましくない。このような接着強度と占積率の観点からより好ましい皮膜厚は3 μ m~10 μ m、さらに好ましくは5~8 μ mである。塗料組成物を鋼板面に塗布する方法は任意である。通常はロールコーター法により塗布するが、浸漬法やスプレー法により塗布した後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量を調整することも可能である。

【0043】また、塗料組成物を塗布した後の焼付処理は、熱風炉、高周波誘導加熱炉、赤外線炉等を用いて行うことができる。焼付温度は、到達板温で100~300℃とする。到達板温が100℃未満では鉄芯製造のために加熱圧着する前の皮膜の硬化が不十分であるため、耐食性、耐ブロッキング性が劣る。一方、到達板温が300℃を超えると加熱圧着前の皮膜の硬化が進みすぎ、加熱圧着時に皮膜が十分な軟化溶解を生じなくなるため皮膜どうしの界面が溶け合わず、その結果、接着強度は劣ったものとなる。このような観点からより好ましい焼付温度は130~230℃であり、これにより特に優れた接着強度、耐食性、耐ブロッキング性を得ることができる。

【0044】焼付処理時の昇温速度は特に限定されないが、2~80℃/sec程度が好ましい。昇温速度が2℃/sec未満では鋼板の製造効率が悪いので好ましくなく、一方、80℃/secを超えると塗膜にワキが生じる恐れがあり、塗膜外観が劣化しやすい。

【0045】

【実施例】板厚0.5mmの電磁鋼板に塗料組成物をロールコーターにより塗布した後、焼付処理して接着鉄芯用電磁鋼板を製造し、得られた接着鉄芯用電磁鋼板の接着強度、耐ブロッキング性、耐食性を評価した。塗料組成物に使用したベース樹脂の組成を表1に、同じく硬化剤であるフェノール樹脂の組成を表2に、塗料組成物の組成を表3~表5に、接着鉄芯用電磁鋼板の製造条件(焼付温度および乾燥膜厚)と性能評価の結果を表6~表9に示す。以下に塗料組成物の調整法と接着鉄芯用電磁鋼板の各性能評価の方法を示す。

【0046】[塗料組成物の調整]表1に示すベース樹脂(エポキシ系樹脂)と表2に示す硬化剤(フェノール樹脂)および潜在性硬化剤を用い、これらを混合・攪拌して表3~表5に示すNo.1~No.38の塗料組成物を得た。これら塗料組成物中の不揮発分の割合は全て20wt%とした。

【0047】また、表5に示すNo.39のアクリル樹脂エマルジョンとNo.40のウレタン樹脂エマルジョンは、下記により得られたものである。

(a) アクリル樹脂エマルジョン:メチルメタクリレート

90重量部、スチレン15重量部、アクリル酸10重量部、エチルアクリレート10重量部からなるモノマー混合物を水中で常法により乳化重合し、アクリル樹脂エマルジョンを作成した。

(b) ウレタン樹脂エマルジョン：旭電化工業（株）製の“アデカボンダイターHUX-240”を用いた。

【0048】また、表2に示すレゾール型フェノール樹脂No. 1～No. 8の合成法を以下に示す。なお、表2にはフェノール樹脂の合成に使用したフェノール類及びホルムアルデヒドの配合量と、得られたフェノール樹脂のHPLC分析による分析値を示してある。

【0049】(a) フェノール樹脂No. 1：ビスフェノールA 1モルに37%ホルマリン7モル（ CH_2O 換算）を加え、触媒として水酸化ナトリウム0.02モルを添加し、60℃にて10時間反応させた。この間、pHを8.5で一定に保つためさらに水酸化ナトリウム0.05モルを10時間かけて添加した。反応後、リン酸水溶液を中和剤として樹脂を洗浄し、ナトリウムイオンが10ppm以下になるまで洗浄を繰り返した。さらに、n-ブタノールで共沸脱水し、系内水分が0.5%以下になるように水分を除去し、目的とするレゾール型フェノール樹脂（固形分80重量%）を得た。このフェノール樹脂のジメチロール化体以上のメチロール化体成分の含有量は98.3%である。

【0050】(b) フェノール樹脂No. 2～No. 4：フェノール類の種類と配合を変えた以外は上記フェノール樹脂No. 1の合成法と同様の条件で反応を行い、レゾール型フェノール樹脂（固形分80重量%）を得た。これらのフェノール樹脂のジメチロール化体以上のメチロール化体成分の含有量は、フェノール樹脂No. 2：96.4%、フェノール樹脂No. 3：94.3%、フェノール樹脂No. 4：96.0%である。

【0051】(c) フェノール樹脂No. 5：ビスフェノールA 1モルに37%ホルマリン7モル（ CH_2O 換算）を加えて50℃に加熱し、触媒として水酸化ナトリウム0.04モルを添加し、100℃にて1時間反応させた。反応終了後、上記フェノール樹脂No. 1の場合と同様の方法を経てレゾール型フェノール樹脂（固形分80重量%）を得た。このフェノール樹脂のジメチロール化体以上のメチロール化体成分の含有量は88.3%である。

【0052】(d) フェノール樹脂No. 6～No. 8：フェノール類の種類と配合を変えた以外は上記フェノール樹脂No. 5の合成法と同様の条件で反応を行い、レゾール型フェノール樹脂（固形分80重量%）を得た。これらのフェノール樹脂のジメチロール化体以上のメチロール化体成分の含有量は、フェノール樹脂No. 6：77.3%、フェノール樹脂No. 7：89.8%、フ

ェノール樹脂No. 8：88.8%である。

【0053】〔接着鉄芯用電磁鋼板の性能評価〕

(a) 常温接着強度

25mm×50mmのサイズに切断した接着鉄芯用電磁鋼板を、重ね合わせ部が25mm×12.5mmになるように皮膜形成面どうしを重ね合わせ、圧力10kgf/cm²で加圧した状態で図2に示す昇温パターンで加熱圧着した。これを常温雰囲気下で引張り試験機により引張り、破壊するまでの最大荷重を測定し、この最大荷重を剪断面積（接着面積）で割った引張り剪断強度で接着強度を評価した。評価基準を下記に示す。

◎：160kgf/cm²以上

○+：140kgf/cm²以上、160kgf/cm²未満

○：120kgf/cm²以上、140kgf/cm²未満

△：100kgf/cm²以上、120kgf/cm²未満

×：100kgf/cm²未満

【0054】(b) 高温接着強度

前記(a)による常温接着強度の評価試験と同様の方法で作成、加熱圧着したサンプルを150℃雰囲気下で引張り試験機により引張り、破壊するまでの最大荷重を測定し、この最大荷重を剪断面積（接着面積）で割った引張り剪断強度で接着強度を評価した。評価基準を下記に示す。

◎：80kgf/cm²以上

○+：60kgf/cm²以上、80kgf/cm²未満

○：40kgf/cm²以上、60kgf/cm²未満

△：20kgf/cm²以上、40kgf/cm²未満

×：20kgf/cm²未満

【0055】(c) 耐ブロッキング性

20mm×20mmのサイズに切断した接着鉄芯用電磁鋼板の皮膜形成面どうしを重ね合わせ、加圧力250kgf/cm²で加圧し、50℃雰囲気下で24時間放置した後のブロッキングの有無を調べた。評価基準を下記に示す。

○：ブロッキング無し

×：ブロッキング有り

【0056】(d) 耐食性

塩水噴霧試験を行い、24時間後の赤錆発生面積率により評価した。評価基準を下記に示す。

◎：赤錆発生面積率10%未満

○：赤錆発生面積率10%以上、25%未満

△：赤錆発生面積率25%以上、50%未満

×：赤錆発生面積率50%以上

【0057】

【表1】

〔ベース樹脂〕

No.	形 態	エポキシ樹脂の 平均粒子径 (μm)
(1)	水分散型エポキシ樹脂	0.03
(2)	水分散型エポキシ樹脂	0.05
(3)	水分散型エポキシ樹脂	0.1
(4)	水分散型エポキシ樹脂	0.2
(5)	水分散型エポキシ樹脂	0.3
(6)	水分散型エポキシ樹脂	0.5
(7)	水分散型エポキシ樹脂	1.0
(8)	水分散型エポキシ樹脂	2
(9)	水分散型エポキシ樹脂	3
(10)	強制乳化型エポキシ樹脂	0.5

注) 下線を付した数値が本発明範囲外

【0058】

【表2】

表 2

フェノール樹脂No.		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
配合量 (モル)	ビスフェノールA	1.0	—	1.0	1.0	1.0	1.2	1.0	—
	ビスフェノールF	—	1.0	—	—	—	—	—	1.0
	p-クレゾール	—	—	0.2	—	—	—	0.2	—
	p-tert-ブチルフェノール	—	—	—	0.1	—	—	—	—
	ホルムアルデヒド	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
生成物内容 (重量%)	テトラメチロール化体	6.3	12.8	1.6	2.3	6.7	11.8	3.4	3.8
	トリメチロール化体	23.5	18.4	21.5	25.2	21.2	20.3	18.2	19.2
	ジメチロール化体	68.5	65.2	71.2	68.5	60.4	45.2	68.2	65.8
	モノメチロール化体	1.6	3.5	5.4	3.8	11.2	21.2	5.0	10.4
	未反応フェノール化合物	0.2	0.1	0.3	0.2	0.5	1.5	5.2	0.8
	*1	○	○	○	○	×	×	×	×

*1 ○：ジメチロール化体以上のメチロール化体成分の含有量が90重量%以上（本発明条件内）

×：ジメチロール化体以上のメチロール化体成分の含有量が90重量%未満（本発明条件外）

【0059】

【表3】

〔塗料組成物〕

№	ベース樹脂		硬化剤 (I)		硬化剤 (II)		
	種類 #1	添加量 #2	種類 #3	添加量 #2	種類 #4	添加量 #2	#5
1	(1)	100	(1)	15	—	—	—
2	(2)	100	(1)	15	—	—	—
3	(3)	100	(1)	15	—	—	—
4	(4)	100	(1)	15	—	—	—
5	(5)	100	(1)	15	—	—	—
6	(6)	100	(1)	15	—	—	—
7	(7)	100	(1)	15	—	—	—
8	(8)	100	(1)	15	—	—	—
9	(9)	100	(1)	15	—	—	—
10	(10)	100	(1)	15	—	—	—
11	(4)	100	(2)	15	—	—	—
12	(4)	100	(3)	15	—	—	—
13	(4)	100	(4)	15	—	—	—
14	(4)	100	(5)	15	—	—	—
15	(4)	100	(6)	15	—	—	—

#1：表1に記載のベース樹脂№

#2：重量部（固形分）

#3：表2に記載のフェノール樹脂№

#4：潜在性硬化剤；日本エヌエヌシー（株）製“エポルジョン HA50”

#5：フェノール樹脂100重量部（固形分）に対する潜在性
硬化剤の重量部（固形分）

注）下線を付した符号または数値が本発明範囲外

【0060】

【表4】

[塗料組成物]

No.	ベース樹脂		硬化剤 (I)		硬化剤 (I)		
	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	
	*1	*2	*3	*2	*4	*2	*5
16	(4)	100	(7)	15	—	—	—
17	(4)	100	(8)	15	—	—	—
18	(4)	100	—	0	—	—	—
19	(4)	100	(1)	1	—	—	—
20	(4)	100	(1)	3	—	—	—
21	(4)	100	(1)	5	—	—	—
22	(4)	100	(1)	10	—	—	—
23	(4)	100	(1)	20	—	—	—
24	(4)	100	(1)	25	—	—	—
25	(4)	100	(1)	30	—	—	—
26	(4)	100	(1)	40	—	—	—
27	(4)	100	(1)	50	—	—	—

*1: 表1に記載のベース樹脂No.

*2: 重量部 (固形分)

*3: 表2に記載のフェノール樹脂No.

*4: 潜在性硬化剤; 日本エヌエヌシー(株)製 "エポルジョン HA50"

*5: フェノール樹脂100重量部 (固形分) に対する潜在性
硬化剤の重量部 (固形分)

注) 下線を付した符号または数値が本発明範囲外

【0061】

【表5】

[塗料組成物]

No.	ベース樹脂		硬化剤 (I)		硬化剤 (I)		
	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	
	*1	*2	*3	*2	*4	*2	*5
28	(4)	100	(1)	5	潜在性硬化剤	0.1	2
29	(4)	100	(1)	5	潜在性硬化剤	0.2	4
30	(4)	100	(1)	5	潜在性硬化剤	0.5	10
31	(4)	100	(1)	5	潜在性硬化剤	1.0	20
32	(4)	100	(1)	5	潜在性硬化剤	5	100
33	(4)	100	(1)	5	潜在性硬化剤	10	200
34	(4)	100	(1)	5	潜在性硬化剤	20	400
35	(4)	100	(1)	15	潜在性硬化剤	0.5	3
36	(4)	100	(1)	15	潜在性硬化剤	1.0	7
37	(4)	100	(1)	15	潜在性硬化剤	2	13
38	(4)	100	(1)	15	潜在性硬化剤	5	33
39	アクリル樹脂エマルジョン						
40	ウレタン樹脂エマルジョン						

*1: 表1に記載のベース樹脂No.

*2: 重量部 (固形分)

*3: 表2に記載のフェノール樹脂No.

*4: 潜在性硬化剤; 日本エヌエヌシー(株)製 "エポルジョン HA50"

*5: フェノール樹脂100重量部 (固形分) に対する潜在性
硬化剤の重量部 (固形分)

注) 下線を付した符号または数値が本発明範囲外

【0062】

【表6】

表 6

No.	塗料組成物 #1	膜厚 #2	焼付温度 #3	常温接着強度	高温接着強度	耐ブロッキング性	耐食性	区 分
1	(1)	5	200	○	△	×	△	比較例
2	(2)	5	200	○	△	○	○	本発明例
3	(3)	5	200	○+	○+	○	◎	本発明例
4	(4)	5	200	○+	○+	○	◎	本発明例
5	(5)	5	200	○+	○+	○	◎	本発明例
6	(6)	5	200	○+	○+	○	◎	本発明例
7	(7)	5	200	○+	○	○	○	本発明例
8	(8)	5	200	○	○	○	○	本発明例
9	(9)	5	200	△	△	○	△	比較例
10	(10)	5	200	○+	○+	○	○	本発明例
11	(11)	5	200	○+	○+	○	◎	本発明例
12	(12)	5	200	○+	○	○	○	本発明例
13	(13)	5	200	○+	○+	○	◎	本発明例
14	(14)	5	200	△	△	○	△	比較例
15	(15)	5	200	△	△	○	×	比較例
16	(16)	5	200	△	△	○	△	比較例

#1: 表 3～表 5 に記載の塗料組成物 No.

#2: 乾燥後膜厚 (μm)

#3: 到達板温 (℃) (昇温速度 30℃/sec)

注) 下線を付した符号または数値が本発明範囲外

【0063】

【表7】

表 7

No.	塗料組成物 #1	膜厚 #2	焼付温度 #3	常温接着強度	高温接着強度	耐ブロッキング性	耐食性	区 分
17	(17)	5	200	△	△	○	△	比較例
18	(18)	5	200	△	△	○	×	比較例
19	(19)	5	200	○	○	○	△	本発明例
20	(20)	5	200	◎	○	○	○	本発明例
21	(21)	5	200	◎	○	○	◎	本発明例
22	(22)	5	200	○+	○+	○	◎	本発明例
23	(23)	5	200	○+	○+	○	◎	本発明例
24	(24)	5	200	○+	○	○	○	本発明例
25	(25)	5	200	○	○	○	○	本発明例
26	(26)	5	200	○	○	○	△	本発明例
27	(27)	5	200	△	△	○	×	比較例
28	(28)	5	200	◎	○+	○	◎	本発明例
29	(29)	5	200	◎	◎	○	◎	本発明例
30	(30)	5	200	◎	◎	○	◎	本発明例
31	(31)	5	200	◎	◎	○	◎	本発明例
32	(32)	5	200	◎	◎	○	◎	本発明例

#1: 表 3～表 5 に記載の塗料組成物 No.

#2: 乾燥後膜厚 (μm)

#3: 到達板温 (℃) (昇温速度 30℃/sec)

注) 下線を付した符号または数値が本発明範囲外

【0064】

【表8】

表 8

No.	塗料組成物 #1	膜厚 #2	焼付温度 #3	常温接着強度	高温接着強度	耐ブロッキング性	耐食性	区 分
33	(33)	5	200	○+	○+	○	○	本発明例
34	(34)	5	200	○+	○	○	○	本発明例
35	(35)	5	200	◎	◎	○	◎	本発明例
36	(36)	5	200	◎	◎	○	◎	本発明例
37	(37)	5	200	◎	◎	○	◎	本発明例
38	(38)	5	200	◎	◎	○	◎	本発明例
39	(39)	5	200	○	×	○	○	比較例
40	(40)	5	200	○	×	○	○	比較例
41	(4)	0.7	200	×	×	○	×	比較例
42	(4)	1.0	200	○	△	○	△	本発明例
43	(4)	2	200	○	△	○	○	本発明例
44	(4)	3	200	○	○	○	○	本発明例
45	(4)	4	200	○+	○	○	◎	本発明例
46	(4)	6	200	◎	○+	○	◎	本発明例
47	(4)	7	200	◎	◎	○	◎	本発明例
48	(4)	8	200	◎	◎	○	◎	本発明例

#1: 表3～表5に記載の塗料組成物No.

#2: 乾燥後膜厚 (μm)

#3: 到達板温 (℃) (昇温速度30℃/sec)

注) 下線を付した符号または数値が本発明範囲外

【0065】

【表9】

表 9

No.	塗料組成物 #1	膜厚 #2	焼付温度 #3	常温接着強度	高温接着強度	耐ブロッキング性	耐食性	区 分
49	(4)	10	200	◎	◎	○	◎	本発明例
50	(4)	5	90	◎	◎	×	×	比較例
51	(4)	5	100	◎	◎	○	△	本発明例
52	(4)	5	130	◎	◎	○	○	本発明例
53	(4)	5	150	◎	○+	○	◎	本発明例
54	(4)	5	230	○+	○+	○	◎	本発明例
55	(4)	5	300	○	△	○	◎	本発明例
56	(4)	5	350	×	×	○	◎	比較例
57	(36)	0.7	200	×	×	○	×	比較例
58	(36)	3	200	◎	◎	○	◎	本発明例
59	(36)	7	200	◎	◎	○	◎	本発明例
60	(36)	5	90	◎	◎	×	×	比較例
61	(36)	5	100	◎	◎	○	△	本発明例
62	(36)	5	130	◎	◎	○	◎	本発明例
63	(36)	5	230	◎	◎	○	◎	本発明例
64	(36)	5	350	×	×	○	◎	比較例

#1: 表3～表5に記載の塗料組成物No.

#2: 乾燥後膜厚 (μm)

#3: 到達板温 (℃) (昇温速度30℃/sec)

注) 下線を付した符号または数値が本発明範囲外

【0066】

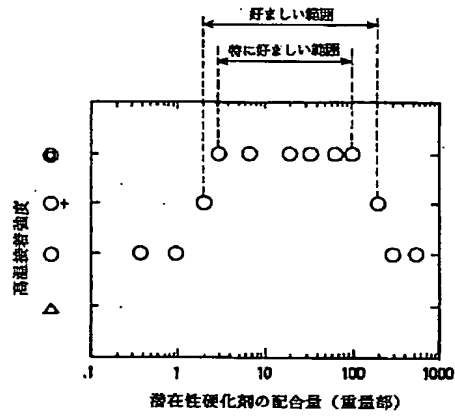
【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、モーターやトランスの使用環境（常温～高温）下でも安定した接着強度が得られ、しかも耐ブロッキング性、耐食性にも優れた接着型絶縁皮膜を有する接着鉄芯用電磁鋼板を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】塗料組成物中の硬化剤としてレゾール型フェノール樹脂と潜在性硬化剤を複合添加した場合において、レゾール型フェノール樹脂100重量部に対する潜在性硬化剤の配合量が高温接着強度に及ぼす影響を示すグラフ

【図2】実施例で行なった接着鉄芯用電磁鋼板の加熱圧着の昇温パターンを示す図面

【図1】



【図2】

